

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月21日

REC'D 04 SEP 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第205912号

出 願 人

Applicant (s):

松下電器産業株式会社

09/787774

PRIORITY
DOCUMENT

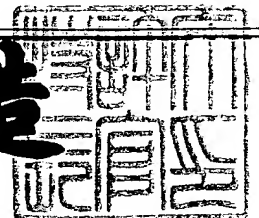
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2000年 8月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3064494

【書類名】 特許願
 【整理番号】 2260010006
 【提出日】 平成11年 7月21日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01M 4/24
 H01M 4/26

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 古屋 論

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 浅野 剛太

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 宮久 正春

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 多田 芳之

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

BEST AVAILABLE COPY

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【ブルーフの要否】 不要

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池およびアルカリ蓄電用正極板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 帯状の正極板と負極板との間にセパレータを介在させて渦巻状に巻回した極板群をケース内に収納して前記ケース上部を封口板で密閉するアルカリ蓄電池において、前記正極板は、三次元的に連なる空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから前記一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面の少なくとも大部分の面には充填されていないものであって、前記一方の面には長さ方向に等間隔を置いて、幅方向に平行に半楕円状または台形状の複数の溝部を有し、前記正極板は前記一方の面を外側にして巻回されているアルカリ蓄電池。

【請求項 2】 溝部の深さは、正極板の厚みの $1/10 \sim 1/2$ である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池。

【請求項 3】 溝部の相互の間隔は、 $1.0 \sim 2.2$ mm である請求項 1 記載のアルカリ蓄電池。

【請求項 4】 ニッケル酸化物を主とする活物質を水と結着剤とともに混練して活物質ペーストを作製し、このペーストを三次元的に連なった空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから前記一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面に少なくとも大部分の面には充填されないように電極を作製し、この電極を乾燥してプレスした後、再びこの電極を湿らせた後、一方のロールが半楕円状、あるいは台形状の筋状凸部を有するプレスロール間を、ベルトまたは鉄板を介して通過させることにより、前記一方の面にその長さ方向に等間隔を置いて幅方向と平行に半楕円状または台形状の溝部を複数形成するアルカリ蓄電池用正極板の製造方法。

【請求項 5】 ニッケル酸化物を主とする活物質を水と結着剤とともに混練して活物質ペーストを作製し、このペーストを三次元的に連なった空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから前記一方の面に向

BEST AVAILABLE COPY

けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面の少なくとも大部分の面には充填されていないように電極を作製し、この電極を乾燥してプレスした後、再びこの電極を湿らせた後、半楕円状、あるいは台形状の筋状凸部を有する金属製金型をこの電極の上側に配置し、この電極の下側にゴムを配置し、前記金属製の金型と前記ゴムによって前記電極全体をプレスすることにより、前記一方の面にその長さ方向に等間隔を置いて幅方向と平行に半楕円状または台形状の溝部を複数形成するアルカリ蓄電池用正極板の製造方法。

【請求項 6】溝部の深さは、正極板の厚みの $1/10 \sim 1/2$ である請求項 4 または 5 記載のアルカリ蓄電池用正極板の製造方法。

【請求項 7】溝部の相互の間隔は、 $1.0 \sim 2.2$ mm である請求項 4 または 5 記載のアルカリ蓄電池用正極板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ蓄電池の製造工程において、特に巻回時に発生する正極板のクラックがセパレータを突破ることによって生じる正極と負極の微少短絡を抑制するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、機器のポータブル化、コードレス化が急速に進む中、これらの電源として小型且つ軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要望が高まりつつある。市場では、とくに高容量で、安価な二次電池が要望されている。このため、ニッケル-水素蓄電池やニッケル-カドミウム蓄電池などに代表されるアルカリ蓄電池のコストダウンと市場での信頼性向上が強く要望されている。

【0003】

従来このようなアルカリ蓄電池は、水酸化ニッケルを主活物質とする正極板と負極板と、この両者間に介在して電氣的に絶縁するセパレータとを渦巻状に巻回して構成した極板群を金属製電池ケースに収納し、この極板群にアルカリ電解液

BEST AVAILABLE COPY

が所定量注入された後、電池ケース上部を正・負いずれか一方極の端子を兼ねた封口板で密閉して構成される。

【0004】

ここでの正極板は、水酸化ニッケルを主とする活物質を水と水溶性の結着剤とともに混練して活物質ペーストを作製し、これをニッケルからなるスポンジ状基板両面に充填して乾燥した後、プレスして厚みを均一にするとともに活物質の充填密度を高め、次いで少なくとも片面に巻回を容易にする筋状凹部を設けて巻回時のクラックの発生を抑制していた。その筋状凹部は、ロールプレス機表面に鏡面对称の筋状凸部を設け、正極板乾燥後に両面にプレスすることにより得ることが特開平05-41211号公報に開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来の正極板を用いると、スポンジ状基板の両面から活物質ペーストを充填するため、活物質ペーストに押された空気が正極板内に残るため、均一に活物質ペーストを充填できなかった。また、正極板内の活物質の充填が不均一であるため、ロールプレス機表面に鏡面对称の筋状凸部を設け、正極板乾燥後に両面にプレスすることにより筋状凹部を形成すると、正極板充填密度の疎密で筋状凹部の深さが不均一となる。

【0006】

このため、この正極板と負極板の間にセパレータを介在させて巻回させて渦巻状極板群を構成すると、巻回時に筋状凹部にかかる応力が不均一となる。このとき、筋状凹部が十分に拡がっている部分は、実質的にペースト状活物質の外表面に伸びを生じさせたことと同様になり、外表面のペースト状活物質にクラックが発生することなく渦巻状に巻回できるが、筋状凹部が十分に拡がっていない部分は、ペースト状活物質の外表面に伸びを生じさせることができずにペースト状活物質の外表面にクラックが生じるため、活物質が脱落する。その結果、脱落した活物質が正極板と負極板の間に介在しているセパレータを突き破り内部短絡を引き起こすという問題があった。

【0007】

また、正極板に充填された活物質が不均一に充填されているため、活物質の充填が疎になっている部分では、ロールプレス機表面に鏡面对称の筋状凸部を設け、正極板乾燥後に両面にプレスすることにより筋状凹部を形成するとスポンジ状基板の骨格の一部を破断することがあり、この破断した骨格が活物質外表面に突出しセパレータを突き破ることによって正極板と負極板が接触するという内部短絡を引き起こすという問題もあった。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記問題点を解決するために本発明のアルカリ蓄電池用正極板は、ニッケル酸化物を主とする活物質を水と結着剤とともに混練して活物質ペーストを作製し、このペーストを三次元的に連なった空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから前記一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面の少なくとも大部分の面には充填されていないように電極を作製し、この電極を乾燥してプレスした後、再びこの電極を湿らせた後、一方のロールが半楕円状、あるいは台形状の筋状凸部を有するプレスロール間を、ベルトまたは鉄板を介して通過させることにより、前記一方の面にその長さ方向に等間隔を置いて幅方向と平行に半楕円状または台形状の溝部を複数形成するものである。

【0009】

この正極板と負極板の間にセパレータを介在させて、この正極板は前記一方の面を外側にして巻回させて渦巻状極板群を構成し、これをケースに収納し、このケース内にアルカリ電解液を注入してケースの上部を密閉したアルカリ蓄電池を構成するものである。

【0010】

これによって、正極板と負極板との接触による内部短絡を抑制した優れたアルカリ蓄電池を提供することができる。

【0011】

【発明実施の実態】

本発明の請求項1に記載の発明は、帯状の正極板と負極板との間にセパレータ

を介在させて渦巻状に巻回した極板群をケース内に収納して前記ケース上部を封口板で密閉するアルカリ蓄電池において、前記正極板は、三次元的に連なる空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから前記一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面の少なくとも大部分の面には充填されていないものであって、前記一方の面には長さ方向に等間隔を置いて、幅方向に平行に半楕円状または台形状の複数の溝部を有し、前記正極板は前記一方の面を外側にして巻回されているとするものとした。

【0012】

これによって、正極板と負極板との接触による内部短絡を抑制した優れたアルカリ蓄電池を提供することができる。

【0013】

また、溝部の深さは、正極板の厚みの $1/10 \sim 1/2$ であることが好ましい。

【0014】

さらに、溝部の相互の間隔は、 $1.0 \sim 2.2$ mm であることが好ましい。

【0015】

請求項5に記載の発明は、ニッケル酸化物を主とする活物質を水と結着剤とともに混練して活物質ペーストを作製し、このペーストを三次元的に連なった空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから前記一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面に少なくとも大部分の面には充填されていないように電極を作製し、この電極を乾燥してプレスした後、再びこの電極を湿らせた後、一方のロールが半楕円状、あるいは台形状の筋状凸部を有するプレスロール間を、ベルトまたは鉄板を介して通過させることにより、前記一方の面にその長さ方向に等間隔を置いて幅方向と平行に半楕円状または台形状の溝部を複数形成するアルカリ蓄電池用正極板の製造法である。

【0016】

これによって、金属多孔体に活物質を均一に充填させた電極を形成させること

ができ、この電極を湿らせた後、一方のロールが半楕円状、あるいは台形状の筋状凸部を有するプレスロール間を、ベルトまたは鉄板を介して通過させるので、つまり活物質が湿っているため、活物質が滑りやすく滑らかに溝部を形成させることができる。このため、正極板に均一な深さと幅の溝部を形成できる。

【0017】

請求項6に記載の発明は、ニッケル酸化物を主とする活物質を水と結着剤とともに混練して活物質ペーストを作製し、このペーストを三次元的に連なった空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから前記一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面に少なくとも大部分の面には充填されていないように電極を作製し、この電極を乾燥してプレスした後、再びこの電極を湿らせた後、半楕円状、あるいは台形状の筋状凸部を有する金属製金型をこの電極の上側に配置し、この電極の下側にゴムを配置し、前記金属製の金型と前記ゴムによって前記電極全体をプレスすることにより、前記一方の面にその長さ方向に等間隔を置いて幅方向と平行に半楕円状または台形状の溝部を複数形成するアルカリ蓄電池用正極板の製造方法としたものである。

【0018】

【実施例】

以下に、本発明の具体例を説明する。

【0019】

水酸化ニッケル100重量部に対し、結着剤としてカルボキシメチルセルロース0.2重量部と、全ペーストの25重量%となるように水を加え練合して活物質ペーストを作製した。

【0020】

この活物質ペーストを三次元的に連なる空間を有する帯状のスポンジ状基板の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから一方の面に向けて吐出させた活物質ペーストが他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面の少なくとも大部分の面には充填されていないように活物質ペーストを充填して乾燥した後、水を噴霧して正極板表面を湿らせた後、図1の模式図に示すように、

上側にピッチ 1.6 mm, 幅 0.35 mm, 深さ 0.3 mm の溝を有する鋼製の直径 100 mm のプレスローラ a を配置し、下側に直径 80 mm の鋼製の溝のないプレスローラ b をプレスローラ a との隙間をほぼ 0 mm にして配置し、この配置したプレスローラ a, b 間を過させることにより、溝部 1 a を複数形成した幅 61 mm, 長さ 110 mm, 厚み 0.8 mm の正極板 1 を作製した。この正極板 1 の模式断面図を図 2 に示す。

【0021】

この作製した正極板 1 には、プレスローラ間を通過する際に、プレスローラ a の溝に食い込んだ状態でプレスローラ b に押し付けられ成型されることによって正極板 1 の充填面に溝部 1 a が複数形成される。これらの溝部 1 a の形状は、その相互の間隔が 1.6 mm, 正極板 1 の表面側の幅 0.35 mm, 正極板 1 の厚みの中心側の溝部 1 a の幅が 0.16 mm, 溝部 1 a の深さ 0.3 mm の台形である。また、正極板 1 の活物質ペーストの充填されていない部分は、活物質ペーストの充填されている部分 1 b よりも低多孔度であり、薄い金属層 1 c のようになっている。

【0022】

この正極板 1 と、水素吸蔵合金粉末をパンチングメタルからなる芯材に塗着した幅 61 mm, 厚さ 0.4 mm, 長さ 145 mm の負極板 2 と、この両者間に介在して電氣的に絶縁するセパレータ 3 とを渦巻状に巻回して構成した渦巻状極板群を、鉄にニッケルメッキした電池ケース 4 に挿入し、アルカリ電解液をケース 4 内に注入した後、電池ケース 4 の上部を、正極端子を兼ねる封口板 5 で密閉して、HR 17/67 サイズで公称容量 3800 mAh の本発明の実施例におけるニッケル-水素蓄電池 A を作製した。この電池 A の半裁断面図を図 3 に示す。

【0023】

次に、正極板 1 を作製する際に、正極板を水で湿らさずに、またベルト、鉄板を介さずに、ロールプレス機表面に鏡面对称の筋状凸部を設け、正極板乾燥後に両面にプレスすることにより筋状凹部を形成させた正極板を比較例の正極板 6 とした。正極板 6 を用いた以外は、上記の実施例の電池 A と同じ構成とした比較例のニッケル-水素蓄電池 B を作製した。

【0024】

上記の電池Aと電池Bをそれぞれ1000個ずつ作製した。

【0025】

電池Aと電池Bのそれぞれを初期の充放電を施した後に、端子電圧が1.20～1.35Vの電池を良品の基準として、A、Bの電池それぞれ1000個を電圧検査した。実施例の電池Aは1000個全て1.24～1.30Vの電圧の範囲であるのに対し、比較例の電池Bは、1.20Vより低い電圧の電池が20個も発生し、特に0.00～0.10Vの電池電圧のものが20個もあった。

【0026】

この比較例の電池Bの電圧不良品20個を分解して調査すると、正極板6の外周側においてクラックが発生しており、クラック内部および近傍において、破断した基板骨格がセパレータを突破り負極板と接触して内部短絡を引き起こしていた。

【0027】

この比較例では、筋状凹部の深さがばらつき、巻回時に筋状凹部にかかる力が分散するため、筋状凸部、あるいは筋状凹部中央部、もしくは巻回面近傍でクラックが発生し、破断した基板骨格が突出して正極板と負極板との接触による内部短絡が発生し、電圧不良となったものである。

【0028】

実施例の正極板1では、水で湿った状態で、かつベルトを介してプレスローラ間を通過しているため、均一な深さ、均一な形状の溝部1aが形成される。これによって、正極板を巻回させるときに、実質的に活物質ペーストの外表面に伸びを生じさせることができるので、外表面の活物質ペーストにクラックが発生することなく渦巻状に巻回できるので、活物質の脱落が生じることがないので、正極板と負極板との接触による内部短絡が発生しなく電圧不良が0となったものである。

【0029】

また、上記の実施例では正極板1の溝の深さを0.3mmとし、正極板の厚みの約3/8としたが、正極板の溝の深さは正極板の厚みの1/10を下回ると、

巻回時に溝部 1 a の間の活物質ペースト外表面に伸びを生じなく活物質ペーストにクラックが発生し、また正極板の溝の深さは正極板の厚みの $1/2$ を上回ると、溝部 1 a を形成する際にスポンジ状基板の骨格の破断が生じることがあり、スポンジ状基板自体の抵抗が上昇するため、正極板の溝の深さとしては $1/10 \sim 1/2$ が好ましい。

【0030】

また、上記の実施例では正極板 1 の溝部 1 a の相互の間隔を 1.6 mm としたが、1.0 mm を下回ると、正極板を巻回する時に正極板にかかる応力が分散しすぎるため、十分なみぞの拡がりを発生しないことがあり、その結果として正極板の外表面に不規則なクラックが発生し活物質ペーストの脱落が生じる。また、溝部 1 a の相互の間隔が 2.2 mm を上回ると、溝部 1 a の間の活物質ペーストの外表面でクラックが発生しやすくなる。このため、溝部 1 a の相互の間隔は、1.0 ~ 2.2 mm が好ましい。

【0031】

また、上記の実施例では正極板 1 の溝部 1 a の表面側の幅を 0.35 mm としたが、0.1 mm を下回ると、巻回時に正極板の溝部 1 a が十分に拡がらず、溝部 1 a の間の活物質ペーストにクラックが発生する。また、正極板の溝部 1 a の幅が 0.6 mm を上回ると、図 4 の模式側面図に示すように、溝部 1 a に接する活物質ペースト面 6 でクラック 7 が発生しやすくなるため、正極板の表面側の溝部 1 a の幅としては 0.1 ~ 0.6 mm が好ましい。

【0032】

さらに、上記の実施例では正極板 1 の溝部 1 a の形状としては、台形としたが短半径が 0.1 ~ 0.3 mm の半楕円形状でもよい。

【0033】

実施例の正極板 1 を形成する製造法としては、上記の製造法の他にニッケル酸化物を主とする活物質を水と結着剤とともに混練して活物質ペーストを作製し、このペーストを三次元的に連なった空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面に少なくとも大部分の

面には充填されていないように電極を作製し、この電極を乾燥してプレスした後、再びこの電極を湿らせた後、半楕円状、あるいは台形状の筋状凸部を有する金属製金型をこの電極の上側に配置し、この電極の下側にゴムを配置し、この金属製の金型とゴムによって電極全体をプレスすることにより、一方の面にその長さ方向に等間隔を置いて幅方向と平行に半楕円状または台形状の溝部 1 a を複数形成する方法を用いてもよい。

【0034】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、均一に正極板に活物質を充填でき、かつ正極板を構成する際に正極板を水等で湿らせて筋状凸部を有するロールと鉄製ロール間を通過させて充填面に均一な形状、深さの溝部を形成するので、正極板自体の骨格の破断がなく、かつ巻回時に正極板の溝部が外表面に伸長するので、活物質ペーストにクラックが発生しない。

【0035】

したがって、この正極板を用いて負極板とセパレータとで渦巻状の極板群を構成してアルカリ蓄電池を構成しても、正極板からの活物質の脱落はなく、セパレータを正極活物質が突き破って、正極板と負極板が接触するという内部短絡を防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例における正極板の溝を形成するプレスローラ a, b の模式図

【図2】

同正極板 1 の模式断面図

【図3】

同ニッケル-水素蓄電池 A の半裁断面図

【図4】

正極板の状態を示す模式側面図

【符号の説明】

1 正極板

BEST AVAILABLE COPY

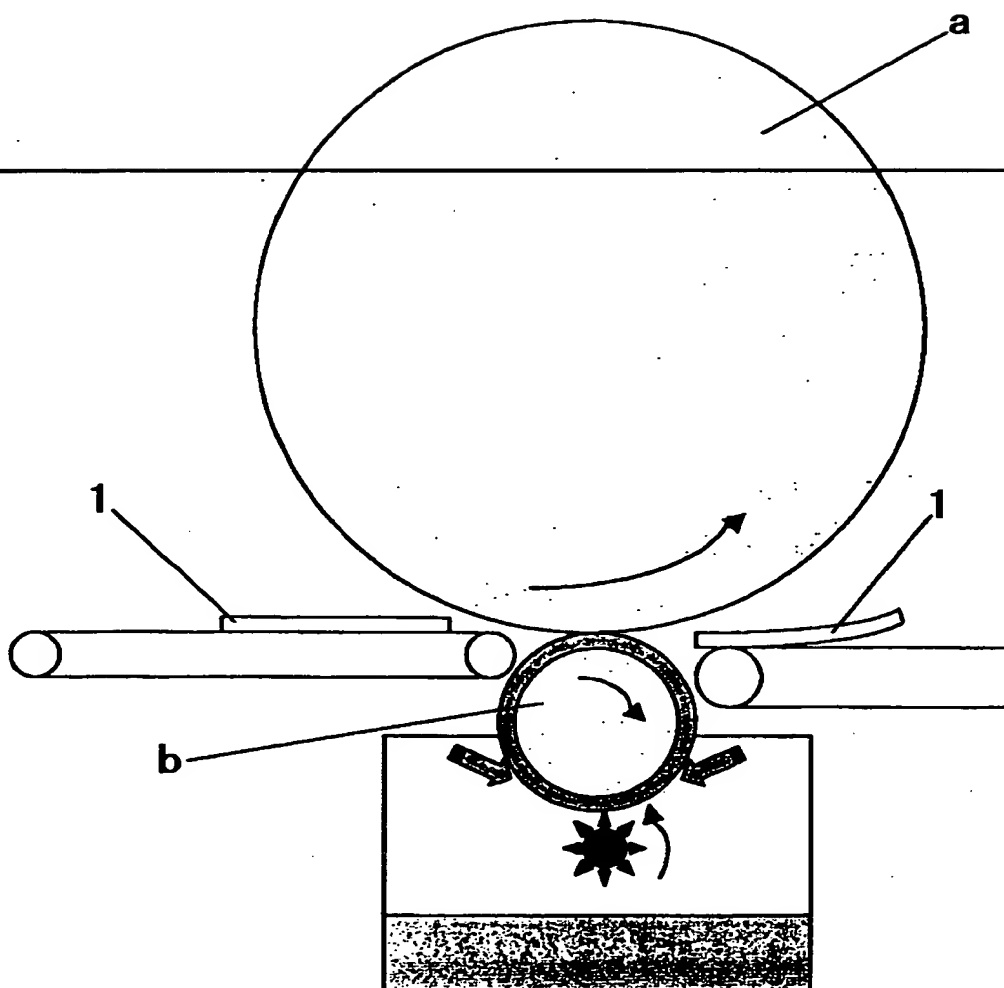
- 1 a 正極板の溝部
 - 1 b 正極板の活物質充填部分
 - 1 c 正極板の活物質の充填されていない部分
 - 2 負極板
 - 3 セパレータ
 - 4 電池ケース
-
- 5 封口板
 - 6 溝部に接する活物質ペースト面
 - 7 クラック

BEST AVAILABLE COPY

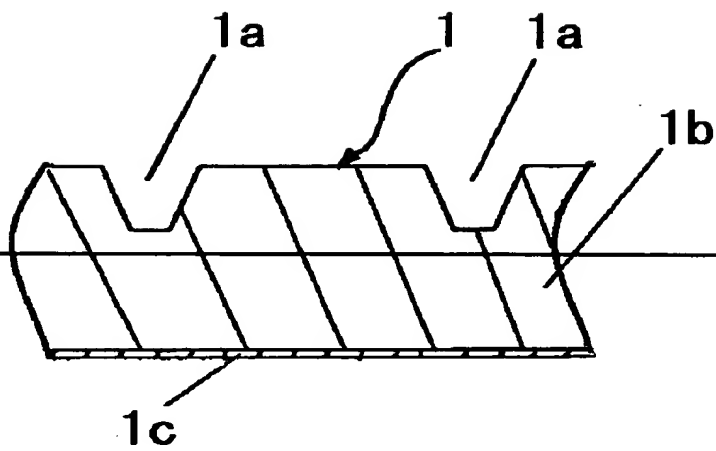
【書類名】

図面

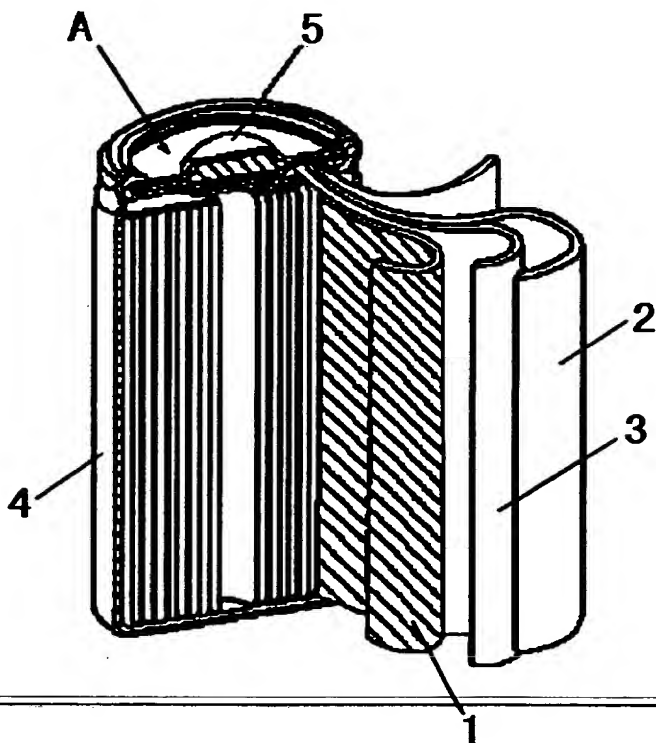
【図 1】



【図2】

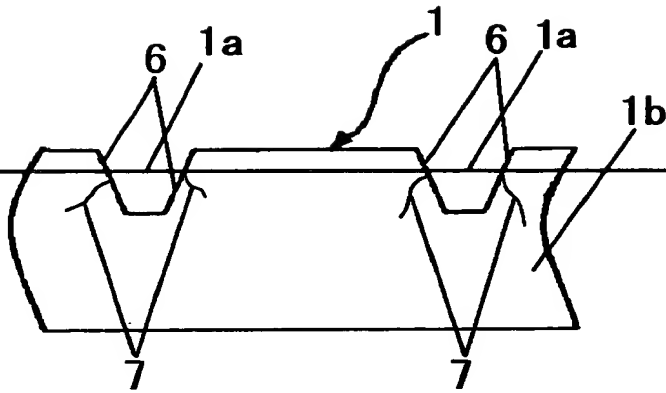


【図3】



BEST AVAILABLE COPY

【図 4】



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 正極板のクラックを抑制して、正極板と負極板が接触するという内部短絡を防止した良好なアルカリ蓄電池を提供する。

【解決手段】 帯状の正極板と負極板との間にセパレータを介在させて渦巻状に捲回した極板群をケース内に収納して、このケース上部を封口板で密閉するアルカリ蓄電池において、正極板は、三次元的に連なる空間を有する帯状の金属多孔体の一方の面にノズルを接近させ、このノズルから一方の面に向けて吐出させた活物質が他方の面にまでは貫通しないように充填されるとともに他方の面に少なくとも大部分の面には充填されていないものであって、一方の面には長さ方向に等間隔を置いて、幅方向に平行に半楕円状または台形状の複数の溝部を有し、この正極板は一方の面を外側にして巻回されている。

【選択図】 図2

BEST AVAILABLE COPY

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)